

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41031

(P2003-41031A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-710-1 <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/22	1 0 5	C 0 8 J 5/22	1 0 5 4 F 0 7 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-234646 (P2001-234646)

(22) 出願日 平成13年8月2日 (2001.8.2)

(71) 出願人 000002098

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 日高 康昌

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質複合膜の製造方法および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 界面活性剤や他のポリマーを使用することなしでも、多孔膜の本来の物性を保持しつつ高分子電解質膜単独の場合とは同等のプロトン伝導性を示す高分子電解質複合膜を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 多孔膜基材の空隙に高分子電解質を充填することによる高分子電解質複合膜の製造法において、

(i) 該多孔膜基材の空隙内の一部分を、該多孔膜基材に対する接触角が90°未満である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填し、次いで、(ii) 該多孔膜基材の残りの空隙内を、該多孔膜基材に対する接触角が90°以上である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填することを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法。

(2)

特開2003-41031

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔膜基材の空隙に高分子電解質を充填することによる高分子電解質複合膜の製造法において、

(i) 該多孔膜基材の空隙内の一部分を、該多孔膜基材に対する接触角が90°未満である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填し、

次いで、

(ii) 該多孔膜基材の残りの空隙内を、該多孔膜基材に対する接触角が90°以上である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填することを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法。

【請求項2】多孔膜基材に対する接触角が90°以上である高分子電解質の溶媒溶液における溶媒が、110℃以上の沸点を有することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】(i)の工程における電解質の充填量が、多孔膜基材の空隙の80%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】高分子電解質が、スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】多孔膜が脂肪族系高分子または、含フッ素高分子からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の方法によってえられた高分子電解質複合膜。

【請求項7】請求項6に記載の高分子電解質複合膜を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔膜基材の空隙に高分子電解質を充填することによる高分子電解質複合膜の製造方法に関する。詳しくは、該多孔膜基材の空隙内の一部を、該多孔膜基材に対する接触角が90°未満である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填し、残りの空隙を該多孔膜基材に対する接触角が90°以上である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填することを特徴とする高分子電解質複合膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高効率でクリーンなエネルギー変換装置として、燃料電池が注目を集めている。中でも、電解質としてプロトン伝導性を有する高分子膜を用いた固体高分子型燃料電池は、コンパクトな構造で高出力が得られ、かつ簡単なシステムで運転できることから、車両用等の移動用電源として注目されている。

【0003】固体高分子型燃料電池に用いられる高分子

電解質膜には、エネルギー効率の高いことが要求される。従って高分子電解質膜の膜抵抗をできるだけ低減することが重要であり、そのために膜厚が薄いものが望まれている。しかしながら、膜厚が薄くなると必然的に強度が低下するので、高分子電解質膜を固体高分子型燃料電池や水電解装置などに組み込む際に破れたり、組み込んだ後に膜の両側の圧力差によって膜が破裂したり、膜周辺の封止部分が裂けたりするという問題があった。

【0004】このような損傷を防ぐため、多孔膜基材と高分子電解質とを複合化することが提案されている。例えば、固体高分子電解質型燃料電池用隔膜等として、超高分子量のポリオレフィン製多孔膜やフッ素系樹脂製多孔膜等の空隙中に、高分子電解質である陽イオン交換樹脂を充填した高分子電解質複合膜が開示され、充填は、高分子電解質の溶媒溶液を空隙に含浸させ、次いで、溶媒を除去させることによりなされることも開示されている(特開平1-22932号公報、特開平6-29032号公報、特開平9-194609号公報等)。しかしながら、多孔膜に対する高分子電解質の溶媒溶液の浸透力が小さい場合は、空隙中へ殆ど含浸されず、複合化が困難であり、一方、浸透力が大きい場合は、含浸され、空隙中へ電解質を充填し得るが、得られた複合膜の外観が悪化するすなわち複合膜が気泡や凹凸を有するため、応力がかかった際に応力集中点となり、複合膜が破損する恐れがあった。

【0005】また多孔膜を表面処理して高分子電解質の溶媒溶液の浸透力を改善し、複合膜を得る方法も知られている。例えば、多孔質フッ素樹脂フィルムにプラズマエッチング等の親水化処理を行う方法(特開昭62-252074号公報)、多孔膜の表面を界面活性剤で処理する方法(特開平04-204522号公報)、高分子電解質とは異なるポリマーで多孔膜を親水化処理する方法(特開平6-271688号公報)等が提案されている。しかしながら、プラズマエッチング処理を多孔膜に施した場合は、多孔膜の表面が親水化するが、多孔膜自体の強度が低下すると言う問題。また、界面活性剤や他のポリマーで親水化する方法では、多孔膜中に含浸される高分子電解質量が低下し、固体高分子電解質型燃料電池用の隔膜として用いる際に、燃料電池特性が大幅に低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、界面活性剤や他のポリマーを使用することなしでも、外観が良好でしかも多孔膜の本来の物性を保持した高分子電解質複合膜を製造し得る方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、高分子電解質の溶媒溶液として、多孔膜基材に対する接触角が90°未満のものと90°以上のものを使用することにより、

(3)

特開2003-41031

3

4

上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、多孔膜基材の空隙に高分子電解質を充填することによる高分子電解質複合膜の製造法において、(i)該多孔膜基材の空隙内の一部分を、該多孔膜基材に対する接触角が $90^\circ$ 未満である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填し、次いで、(ii)該多孔膜基材の残りの空隙内を、該多孔膜基材に対する接触角が $90^\circ$ 以上である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填することを特徴とする工業的に優れた高分子電解質複合膜の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】本発明で使用する多孔膜は、高分子電解質を充填するための基材となるものであり、高分子電解質の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために使用される。そのため、上記使用目的を満たすものであればその形状や材質によらず用いることができる。固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔膜は、膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $20 \sim 98\%$ 、好ましくは $30 \sim 95\%$ である。多孔膜の膜厚が薄すぎると複合化後の強度増強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった増強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として好ましくない。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔膜自体の強度が弱くなり増強効果が低減する。また、多孔膜基材に対する接触角が $90^\circ$ 以上である高分子電解質の溶液の材質としては、耐熱性の観点や、物理的強度の増強効果を鑑みれば、脂肪族系高分子または、含フッ素高分子が好ましい。

【0010】本発明に好適に使用できる脂肪族系高分子としてはポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここで言うポリエチレンとはポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーの総称であり、例えばエチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるエチレン、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合体などを含む。またここでいうポリプロピレンはポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーの総称であり、一般に使用されているプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体など（これらはエチレンや1-ブテンなどとの共重合体である）を含むものである（例えば特公平7-6837

7号公報）。

【0011】また、含フッ素高分子とは、分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する熱可塑性樹脂が制限なく使用される。通常は、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。その具体例としては、例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル）、ポリフッ化ビニリデン等（例えば特開平6-29032号公報）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が10万以上のものが好ましい。

【0012】本発明は、上記のような多孔膜基材を用い、その空隙内に高分子電解質を充填するものである。高分子電解質としては、例えば（A）主鎖が脂肪族炭化水素からなる高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した高分子電解質、（B）主鎖が、フッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した高分子電解質、（C）主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した高分子電解質、（D）主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリフォスフェゼンなどの高分子に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した高分子電解質、（E）（A）～（D）のスルホン酸基および／またはホスホン酸基導入前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれるいずれか2種以上の繰り返し単位からなる共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した高分子電解質等が挙げられる。ここに「高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入した」とは、「高分子骨格にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を化学結合を介して導入した」ことを意味する。中でも、化学的安定性の観点からは、（B）が好ましい。また、耐熱性の観点からは、（C）であることが好ましい。

【0013】上記（A）の高分子電解質としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）スルホン酸、等が挙げられる。

【0014】上記（B）の高分子電解質としては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸、ホスホン酸基を有するパーフルオロアルキルポリマー（例えば、J. Fluorine Chem., 82, 13 (1997)）、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸、ポリトリフルオロスチレンホスホン

(4)

特開2003-41031

5

酸（例えば、J. New. Mater. Electrochem. Syst., 3, 43 (2000)）等が挙げられ、Nafion（デュボン社の登録商標）等のパーフルオロカーボンスルホン酸が好ましい。

【0015】上記（C）の高分子電解質としては、主鎖が酸素原子等のヘテロ原子で中断されているものであってもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ（アリーレン・エーテル）、ポリフォスファゼン、ポリイミド、ポリ（4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン）、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の単独重合体のそれぞれにスルホン酸基が導入されたもの、アリールスルホン化ポリベンズイミダゾール、アルキルスルホン化ポリベンズイミダゾール、アルキルホスホン化ポリベンズイミダゾール（例えば、特開平9-110982）、ホスホン化ポリ（フェニレンエーテル）（例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974)）等が挙げられる。

【0016】上記（D）の高分子電解質としては例えば、Polymer Prep., 41, No.1, 70 (2000) に記載の、ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が挙げられる。

【0017】上記（E）の高分子電解質としては、ランダム共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたものでも、交互共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたものでも、ブロック共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたものでもよい。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入されたものとしては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシビフェニル共重合体が挙げられる（例えば、特開平11-116679号公報。）ブロック共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたもの（以下、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロック共重合体ということがある）としては、全てのブロックの主鎖が脂肪族炭化水素で構成されるブロック共重合体、例えばスチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基を導入したもの等であってもよいが、少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロック共重合体であることが耐熱性が高く好ましい。またスルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロックとスルホン酸基および/またはホスホン酸基を実質的に持たないブロックとをそれぞれ一つ以上有するブロック共重合体が伝導性に優れるためより好ましい。

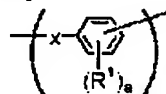
【0018】ここで、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロックとは、スルホン酸基および/またはホスホン酸基の数がブロックを構成する繰り返し単位1個あたり平均0.5個以上であるブロックを、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を実質的に持たないブロックとは、スルホン酸基および/またはホスホン酸

5

基の数がブロックを構成する繰り返し単位1個あたり平均0.1個以下であるブロックをいう。

【0019】スルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロックの具体例としては、例えば、ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリ（アリルフェニルエーテル）、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ（フェニレンエーテル）、ポリフェニレンスルフィド、ポリ（フェニレン）、ポリ（アニリン）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ（フェニルメチルシロキサン）、ポリ（ジフェニルシロキサン）、ポリ（フェニルメチルフォスファゼン）、ポリ（ジフェニルフォスファゼン）、エポキシ樹脂等を有するブロックのそれぞれにスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたブロックが挙げられる。中でも、ポリ（フェニレンエーテル）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（フェニレン）、ポリ（アニリン）、等を有する一般式（2）で表されるブロックにスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたブロック、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）を有する一般式（1）で表されるブロックにスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入されたブロックが好ましく用いられる。

【0020】



(1)

（式中、Xは、-O-、-S-、-NH-、または直接結合を表し、 $R^1$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、aは0～3の整数である。 $R^1$ が複数ある場合は、これらは同一でも異なっていてもよい。）

一般式（1）のブロックを構成する繰り返し単位の数は、通常2～200個であり、好ましくは5～50個である。

【0021】一般式（1）のブロックとしては、Xが-O-で表されるポリ（フェニレンエーテル）が好ましく、その代表例としては、例えば、ポリ（1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-1,3-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジメチル-1,3-フェニレンエーテル）、ポリ（2-フェニル-1,3-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジフェニル-1,3-フェニレンエーテル）等が挙げられる。中でも、ポリ（1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテル）が好ま

(5)

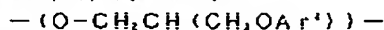
特開2003-41031

7

8

しく、ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)がさらに好ましい。

【0022】一般式(1)のブロックは、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ(フェニレンエーテル)の場合、フェノールを触媒存在下で酸化する酸\*



(2)

(式中、 $Ar^1$ は、置換基を有することもある1価の芳香族基を表す。)

一般式(2)の繰り返し単位の数値は、通常2~200個であり、好ましくは5~50個である。

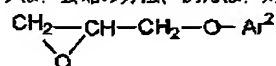
【0024】ここで、置換基を有することもある1価の芳香族基としては、例えば下記の基が挙げられる。



(式中、 $R^1$ は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基を表し、 $b$ は0~4の整数を、 $c$ は0~6の整数を表す。 $R^1$ が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

【0025】 $Ar^1$ の好ましい例を芳香族オルの形( $Ar^1-OH$ )で示すと、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-1-プロピルフェノール、4-1-プロピルフェノール、2-*n*-ブチルフェノール、2-*sec*-ブチルフェノール、2-1-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチルフェノール、4-*n*-ブチルフェノール、4-*sec*-ブチルフェノール、4-1-ブチルフェノール、4-*tert*-ブチルフェノール、2-ヒフェノール、4-ヒフェノール、1-ナフトール、2-ナフトールなどが挙げられる。

【0026】一般式(3)で表される繰り返し単位を有するブロックは、公知の方法、例えば、対応する下記式



で表される芳香環を有するグリシジルエーテルを開環重合することにより製造し得る。

【0027】かかる芳香環を有するグリシジルエーテルの代表例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、*o*-トリルグリシジルエーテル、*m*-トリルグリシジルエーテル、*p*-トリルグリシジルエーテル、2, 3-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 4-

\* 化重合法や、ハロゲン化フェノールを触媒とアルカリ存在下に縮合するいわゆるウルマン反応により製造できる。

【0023】

10

20

30

40

50

ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 5-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 4, 6-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルフェニルグリシジルエーテル、4-エチルフェニルグリシジルエーテル、2-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-1-プロピルフェニルグリシジルエーテル、4-1-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-1-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-1-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-1-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-ヒフェニルグリシジルエーテル、4-ヒフェニルグリシジルエーテル、1-ナフトルグリシジルエーテル、2-ナフトルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数のグリシジルエーテルを用いてもよい。

【0028】また、必要に応じて上記の芳香環を有するグリシジルエーテルと芳香環を含まないエポキシ化合物、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、シクロヘキサンエポキシド、エピクロロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、トリフルオロプロピレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどを共重合したものであってもよいが、その場合は、芳香環を有するグリシジルエーテル成分は60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

【0029】またエポキシ樹脂を有するブロックとしては、分子内に1または2個以上のエポキシ基をもつ樹脂(エポキシ樹脂)を前駆体とするブロックが挙げられるが、エポキシ樹脂を前駆体とするものでなくても、結果としてその形態になっているブロックを含む。エポキシ樹脂を有するブロックのなかで、主鎖に芳香環を有するエポキシ樹脂を有するブロックがより好ましく、下記一般式(3)で表わされる繰り返し単位を有するブロックであることがさらに好ましい。

【0030】

2

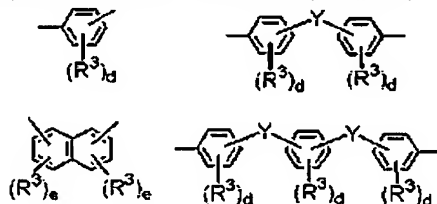
19



(式中、Ar'は、置換基を有することもある2価の芳香族基を表す。)

一般式(3)の繰り返し単位を有するブロックを構成する繰り返し単位の数は、通常2~200であり、好ましくは4~50である。

【0031】ここで置換基を有することもある2価の芳香族基としては、例えば下記の基が挙げられる。



(式中、R'は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、dは0~3の整数であり、eは0~2の整数である。R'が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Yは、直接結合、-O-、-S-、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~10のアルキリデン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1~20のアルキレンジオキシ基を表わす。Yが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

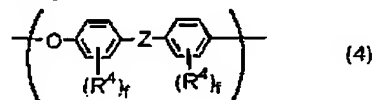
【0032】一般式(3)の繰り返し単位を有するブロックは、公知の方法により製造し得る。例えば、 $\text{HO-Ar}^1\text{-OH}$ で表わされるジオール化合物をアルカリ存在下にエピクロロヒドリンと反応させる方法や、ジオール化合物とジグリシジルエーテル化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0033】ここで、 $\text{HO}-\text{Ar}^1-\text{OH}$ で表わされるジオール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、2-メチルヒドロキノン、2, 6-ジメチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2, 6-ジフェニルヒドロキノン、2-メチルレゾルシノール、2, 6-ジメチルレゾルシノール、2-フェニルレゾルシノール、2, 6-ジフェニルレゾルシノール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシシシフェニルメタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1'-ビ

ス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、  
 ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、  
 9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、  
 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-  
 ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフ  
 ェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエ  
 ーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、  
 ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 2-  
 ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2'-ビス  
 (4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス  
 (3-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス  
 (4-ヒドロキシフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス  
 (4-ヒドロキシフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス  
 (4-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1, 6-ビス  
 (4-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン、ジエチレン  
 リコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が  
 挙げられる。

【0034】本発明においては、前記のようなスルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックとスルホン酸基および／またはホスホン酸基を實質的に持たないブロックとをそれぞれ一つ以上有することが好ましいが、スルホン酸基を實質的に持たないブロックとしては、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等を有する一般式(4)で表されるブロックであることが耐熱性が高いので好ましい。

[0035]



(式中、 $R^1$ は、炭素数1~6のアルキル基を表わし、 $f$ は1~4の整数である。 $R^1$ が複数ある場合はこれらは同一でも異なってもよい。 $Z$ は-CO-または-SO<sub>2</sub>-を表わす。)

【0036】中でも、2が-SO<sub>2</sub>-であるポリエーテルスルホンが、溶媒に対する溶解性が高くより好ましい。一般式(4)で示されるブロックは、公知の方法で製造し得る。ポリエーテルスルホンは、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとを互縮合して合成することができる。一般式(4)で示されるブロックの繰り返しの単位の数は、10~1000個が好ましく、20~400個がより好ましい。繰り返しの単位の数が小さすぎると共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する傾向にあり、大きすぎると溶解性が低下する傾向にある。

【0037】次に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロック共重合体の製造方法について説明する。先ずブロック共重合体を製造し、次いでこれをス

(7)

特開2003-41031

11

ルホン化および/またはホスホン化する方法が通常用いられる。共重合体の製法すなわち2種以上のブロックを結合させる方法には特に制限はなく、それぞれのブロックの組み合わせに応じた適切な公知の方法を用いることができる。

【0038】例えば、一般式(1)で示されるブロックの一側であるポリ(フェニレンエーテル)と、一般式(4)で示されるブロックの一側であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端にハロゲンが残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとを結合させる場合は、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジフルオロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル等のハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

【0039】また一般式(2)で示されるブロックの一側であるポリ(フェニルグリシジルエーテル)と、一般式(4)で示されるブロックの一側であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基を有するポリエーテルスルホンの末端水酸基をアルカリ金属フェノラートに変換し、これを重合開始点として芳香環を含むグリシジルエーテルの開環重合を行う方法等が挙げられる。また、エピクロロヒドリン等のブロック化反応に使用できるハロゲンを含むグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルと共重合したブロックをまず合成し、これと末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法等も挙げられる。

【0040】また一般式(3)で示されるブロックの一側であるエポキシ樹脂と、一般式(4)で示されるブロックの一側であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、エポキシ樹脂の末端に残存するグリシジル基をポリエーテルスルホンの末端に残存する水酸基に開環付加させて結合させる方法等が挙げられる。

【0041】上記のようなブロックの一つとしてポリエーテルスルホンを用いる場合、ブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、溶解性が高いことからアミド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が好ましく用いられ

12

る。ブロック共重合反応の反応温度は通常20℃～250℃、好ましくは50℃～200℃である。

【0042】上記のようにして得られたブロック共重合体をスルホン化あるいはホスホン化することによりスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入される。スルホン酸基の導入は、例えば特開平6-29032号公報等に記載の方法に、ホスホン酸基の導入は、例えばJ. Amer. chem. Soc. 76, 1045 (1954)、Chem. Ber. 103, 2428 (1970)等に記載の方法に準拠し得る。

【0043】かくして本発明におけるスルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロック共重合体が製造されるが、スルホン酸基および/またはホスホン酸基があらかじめ導入されたブロックと、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとを結合させる方法等によっても製造し得る。

【0044】本発明は前記のような多孔膜基材の空隙に、上記のような高分子電解質を充填することにより高分子電解質複合膜を製造するものであるが、先ず(1)該多孔膜基材の空隙内の一部分を、該多孔膜基材に対する接触角が90°未満である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填し、次いで、(ii)該多孔膜基材の残りの空隙内を、該多孔膜基材に対する接触角が90°以上である高分子電解質の溶媒溶液を用いて充填することを特徴とする。

【0045】ここで、高分子電解質の充填は、その溶媒溶液を多孔膜基材に含浸せしめた後、溶媒を除去することにより実施される。含浸せしめる方法としては、溶媒溶液を多孔膜基材に塗布又はスプレーする方法であっても良いし、溶媒溶液に多孔膜基材を浸漬する方法であっても良い。また溶媒の除去する方法は、加熱、減圧、風乾、これらを組み合わせた方法、いずれであっても良い。(1)の工程における高分子電解質の溶媒は、該電解質を溶解した場合に、多孔膜基材に対する接触角が90°未満となる溶媒であれば、特に限定はない。かかる溶媒としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、これら2種以上の混合物などが挙げられる。またこの工程における電解質の充填は、多孔膜基材の空隙の一部分が残るように充填される。その充填量は、空隙の通常80%未満、好ましくは60%未満、より好ましくは40%未満である。この工程における充填量が多過ぎると、次工程における充填がしにくくなる。

【0046】(ii)の工程における高分子電解質の溶媒としては、該電解質を溶解した場合に、多孔膜基材に対する接触角が90°以上となる溶媒が使用される。また水分が残った状態で溶媒が除去されると、外観不良の複合膜すなわち気泡や凹凸を有する強度の低下した複合膜

(8)

特開2003-41031

13

が得られる場合があり、空気中の水分を吸収し易い溶媒を使用する場合は、溶媒の沸点は110℃以上であることが好ましい。より好ましくは120℃以上である。かかる溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好適に用いられる。なお、(ii)の工程においては、(i)工程で得られる多孔膜は、空隙の一部分が高分子電解質で充填されているため、表面エネルギーが上昇する結果、該多孔膜に対する高分子電解質の溶媒溶液の接触角は90°未満となり、多孔膜内への高分子電解質溶液の速やかな浸透が可能となる。

【0047】また(ii)の工程においては、支持体上で実施することが好ましい。支持体を使用することにより、溶媒除去時には多孔膜の支持体に残る側とは反対の表面から溶媒は揮発し、かつ、溶媒除去中は支持体が、継続的に高分子電解質溶液を毛細管現象により引き付ける効果を有するため、多孔膜の空隙内に高分子電解質がほぼ完全に充填された状態での多孔膜と高分子電解質の複合体を得る事ができる。かかる支持体の表面エネルギーは、20 dyne/cm以上である事が好ましく、40 dyne/cm以上である事がより好ましく、50 dyne/cm以上である事がさらに好ましい。表面エネルギーが大きくなるほど、多孔膜と支持体との間への、高分子電解質溶液の充填がより速やかに行われるので好ましい。また、支持体の代表例としては、金属、ガラス、ポリエチレンテレフタレート(PEET)フィルム等のプラスチックフィルムが好適に使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0048】本発明により提供される高分子電解質複合膜は、高分子電解質の欠点、主に強度や柔軟性、耐久性の欠如といった物理的な欠点が多孔膜により補われた高分子電解質膜であり、固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として好適である。

【0049】本発明の高分子電解質複合膜を燃料電池に使用する際、高分子電解質複合膜の厚みに特に制限はないが、通常3～200 μm、好ましくは4～100 μm、より好ましくは5～50 μmである。薄すぎると実用に耐える膜強度が得られず、厚すぎると電気抵抗が高くなり、固体高分子型燃料電池の隔膜として好ましくない。膜厚は多孔膜の厚み、高分子電解質溶液濃度あるいは、高分子電解質溶液の多孔膜への塗布厚等を適切に選択する事により制御できる。

【0050】次に本発明の燃料電池について説明する。本発明の燃料電池は、本発明により提供される高分子電解質膜を用いてなるものである。本発明の燃料電池は、上記高分子電解質膜の両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知の

14

ものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子は活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いることが好ましい。また集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン繊維布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。多孔質性のカーボン繊維またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 20 【0052】製造例1

【高分子電解質の製造例】無水塩化第一銅と2-メチルベンズイミダゾールをトルエン中で大気下室温にて15分攪拌した。これに2-フェニルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとトルエンを加え、酸素雰囲気下50℃で10時間攪拌した後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥してポリ(2-フェニルフェニレンエーテル)を得た。次に共沸蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエクスルPES5003P(住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン)、上記の方法で合成したポリ(2-フェニルフェニレンエーテル)、炭酸カリウム、N、N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと称する)及びトルエンを加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水し、トルエンを蒸留除去した後、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンを追加し、160℃にて10時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、乾燥して、ブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を98%硫酸中室温下にて攪拌して溶解させることによりスルホン化した後、氷水中に滴下して析出させ、ろ過回収、洗浄、乾燥してスルホン化したブロック共重合体を得た。以下、概高分子電解質を(P1)と略記する。

#### 40 【0053】製造例2

【高分子電解質(P1)の2質量%溶液の製造例】クロロホルム/メタノール=70/30(質量比)の混合溶媒を作成し、この混合溶媒とポリマー(P1)とを混合して2質量%溶液を作成した。以下、概溶液を(X)と略記する。クロロホルムの沸点は62℃、メタノールの沸点は65℃である。

#### 50 【0054】製造例3

(9)

特開2003-41031

15

【高分子電解質を(P1)の15質量%溶液の製造例】  
ポリマー(P1)とN,N-ジメチルアセトアミドを混合し、15質量%溶液を作成した。以下、概溶液を(Y)と略記する。DMAcの沸点は165.5℃である。

#### 【0055】接触角測定

協和界面科学(株)社製 接触角計CA-DT-A型を使用し、液滴の、基材に対する接触角を測定した。

#### プロトン伝導度測定

プロトン伝導度測定は、恒温高湿槽中80℃、90%RHの条件下で、SI1260型高性能インピーダンス・ゲイン/フェーズアナライザ(IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER, solartec社製)及び1287型ポテンショスタット(ELECTROCHEMICAL INTERFACE, solartec社製)を用いて、交流インピーダンス法で測定した。単位はS/cmである。

#### 【0056】多孔膜中の高分子電解質の含浸量測定

日立製作所製 FE-SEM S900を用い、多孔膜と高分子電解質膜との複合膜に関して断面を観察し、断面中の硫黄原子に関してFE-SEM-EDX分析(電界放射型走査電子顕微鏡-エネルギー分散X線分析)を行った。高分子電解質膜単独の部分と、多孔膜と高分子電解質が複合化されている部分とについて硫黄原子の量をカウントし、多孔膜の空隙率を考慮して硫黄原子のカウント数を補正した際に、両者がほぼ同数であれば、空隙内に高分子電解質が充填されていると判断した。

#### 【0057】燃料電池特性評価

高分子電解質膜の両面に、微細状のカーボンに担持された白金触媒と電極体としての多孔質性のカーボン織布を接合した。該ユニットの一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し、該接合体の発電特性を測定した。

#### 【0058】実施例1

【高分子電解質(P1)と、ポリテトラフルオロエチレン製多孔膜とを複合化してなる高分子電解質複合膜の製造例】多孔膜としてポリテトラフルオロエチレン製多孔膜(膜厚15μm、空隙率90%、孔径3.0μm)を用いた。該多孔膜をガラス板上に固定した。ガラス板の表面エネルギーは20dyne/cm以上であった。多孔膜上に溶液(X)を滴下した。液滴の多孔膜に対する接触角は25°であった。ワイヤーコーターを用いて(X)液を多孔膜上に均一に塗り広げた。この時、多孔膜に高分子電解質溶液が浸透し、背面のガラス板上に到達する事によって、不透明である多孔膜が透明に観察された。溶媒を自然乾燥した。多孔膜は再び不透明に観察\*

[表1]

	複合膜外観	プロトン伝導度 (S/cm)
実施例1	○	$1.1 \times 10^{-1}$
比較例1	○	$0.2 \times 10^{-1}$
比較例2	×	$1.0 \times 10^{-1}$
比較例3	○	$1.1 \times 10^{-1}$

16

\*された。その後、該多孔膜上に溶液(Y)を滴下した。この時、液滴の該多孔膜に対する接触角は84°であった。ワイヤーコーターを用いて(Y)液を多孔膜上に均一に塗り広げた。この時、高分子電解質で被覆されたテフロン(R)多孔膜に高分子電解質溶液が浸透し、背面のガラス板上に到達する事によって、テフロン(R)多孔膜が透明に観察された。さらに溶液(Y)を滴下し、0.2mmクリアランスのバーコーターを用いて塗工厚みをコントロールした。80℃にて高圧乾燥した。その後1mol/Lの塩酸に浸漬し、その後イオン交換水で洗浄することによって目的とする高分子電解質複合膜を得た。

#### 【0059】比較例1

多孔膜として実施例1で用いたと同じポリテトラフルオロエチレン製多孔膜を用い、該多孔膜を実施例1で用いたと同じガラス板上に固定した。多孔膜上に溶液(Y)を滴下した。この時、液滴の多孔膜に対する接触角は120°であった。ワイヤーコーターを用いて(Y)液を多孔膜上に均一に塗り広げた。この時、テフロン(R)多孔膜は不透明のままであった。さらに溶液(Y)を滴下し、0.2mmクリアランスのバーコーターを用いて塗工厚みをコントロールした。80℃にて高圧乾燥した。その後1mol/Lの塩酸に浸漬し、その後イオン交換水で洗浄することによって高分子電解質複合膜を得た。

#### 【0060】比較例2

多孔膜として実施例1で用いたと同じポリテトラフルオロエチレン製多孔膜を用い、該多孔膜を実施例1で用いたと同じガラス板上に固定した。多孔膜上に溶液(X)を滴下した。液滴の多孔膜に対する接触角は25°であった。ワイヤーコーターを用いて(X)液を多孔膜上に均一に塗り広げた後、溶媒を自然乾燥した。この操作を30回繰り返した。その後1mol/Lの塩酸に浸漬し、その後イオン交換水で洗浄することによって高分子電解質膜を得た。

#### 【0061】比較例3

実施例1で用いたと同じガラス板上に溶液(Y)を滴下し、0.2mmクリアランスのバーコーターを用いて塗工厚みをコントロールした。80℃にて高圧乾燥した。その後1mol/Lの塩酸に浸漬し、その後イオン交換水で洗浄することによって高分子電解質膜を得た。

【0062】実施例1、比較例1、比較例2で得られた複合膜、比較例3で得られた電解質膜の外観観察と、プロトン伝導度測定を行い、結果を表1に示した。

#### 【0063】

(10)

特開2003-41031

17

18

○：凹凸、気泡が認められない ×：凹凸、気泡が認められる

【0064】実施例1、比較例1について、多孔膜中の  
高分子電解質の充填量測定を行った。結果を表2に示し\*

【0065】

[表2]

	EDX分析(炭素原子のカウント数)	
	高分子電解質膜単独の部分	複合化されている部分
実施例1	1500	1300
比較例1	2700	250

【0066】実施例1、比較例2の複合膜、比較例3の  
電解質膜について、燃料電池特性評価を行った。作動、※10

【0067】

[表3]

燃料電池特性

実施例1	特性の低下や、ガスリークは観察されなかった。
比較例2	ガスリークが発生し、特性の低下が観察された。
比較例3	ガスリークが発生し、特性の低下が観察された。

【0068】

★高分子電解質複合膜は、多孔膜を使用しない場合とほぼ

【発明の効果】本発明によれば、界面活性剤や他のポリ  
マーを使用することなしでも、多孔膜の本来の物性を保  
持した高分子電解質複合膜を製造し得る。また本発明の★

同等のプロトン伝導性を有し、かつ固体高分子型燃料電  
池用の隔膜としての耐久性を有するので実用的にも有利  
となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA22C AA26C AA51C AA59C  
AA63C AA64C AA68C AA69C  
AA78C AA79C FA04 FA05  
FA07 FB01 FC05 FD03  
5H026 AA06 BB00 BB03 HH03 HH08